DINITROCHLORTOLUOL

UND

DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EMIL REHE

(AUS KÖLN).

KÖLN.

KÖLNER VERLAGS-ANSTALT & DRUCKEREI, A.-G.

1891.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Herrn Prof. Piccard und Herrn Prof. Dr. R. Nietzki, meinen hochverehrten Lehrern, spreche ich an dieser Stelle für ihren bewährten Rat, mit dem sie mich bei der Anfertigung dieser Arbeit bereitwilligst und in liebenswürdigster Weise unterstützt haben, meinen aufrichtigsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0068

Einleitung.

Durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf m-Dinitrophenol erhielt Clemm[1]) dasselbe Dinitrochlorbenzol (1. 2. 4 — Cl in 1), welches Jungfleisch aus Monochlorbenzol erhalten hatte. Indem ersterer[1]) aus diesem α-Dinitrochlorbenzol mittelst Kalilauge, wie auch mit alkoholischer Natronlauge zu einem Dinitrophenol gelangte und durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dinitranilin erhielt, zeigte er die leichte Beweglichkeit des Chloratoms in dieser Verbindung.

Aehnliche Resultate lieferten die von Engelhardt und Laschinoff[2]) in dieser Richtung angestellten Versuche, denen sich die umfangreichen Arbeiten Willgerodt's[3]) anschliessen.

Soweit dieselben sich auf die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Amine beziehen, ist das Ergebnis kurz folgendes:

Die Beweglichkeit des Chloratoms zeigt sich bei der Umsetzung des α-Dinitrochlorbenzols mit basischen Aminen, welche schon in der Kälte vor sich geht, als eine ausserordentliche, nimmt aber ab in demselben Maasse, wie die basischen Eigenschaften des Amins durch Eintritt negativer Gruppen vermindert werden, und kann dann die Umsetzung nur noch bei höherer Temperatur und bei Gegenwart einer dem Prozess unschädlichen Base vorgenommen werden.

---

[1]) Berliner Berichte, III, 126.

[2]) Jahresbericht 1870, 521.

[3]) Berliner Berichte, IX, 981 und 1717. X, 1689. XI, 601.

Das Amin wird in diesen Fällen dinitrophenyliert, indem sich der aus demselben ausscheidende Wasserstoff mit dem Chloratom zu Salzsäure verbindet.

Diese Reaktionsfähigkeit des α-Dinitrochlorbenzols veranlasste mich nun, das noch nicht bekannte, homologe Dinitrochlortoluol darzustellen, und zwar durch Dinitrieren des o-Chlortoluols.

Ob nun hierbei die Nitrogruppen den beim Nitrieren der Monohalogenbenzole zu Tage getretenen Substitutionsregelmässigkeiten gefolgt seien, oder ob die hier dem Chlor benachbarte Methylgruppe irgend welchen Einfluss auf den Eintritt der Nitrogruppen in den Benzolkern ausgeübt habe, ist in vorliegender Arbeit zunächst festgestellt worden.

Sodann wurde nachgewiesen, dass die Beweglichkeit des Chloratoms durch seine Stellung zwischen der Methylgruppe einerseits und einer Nitrogruppe anderseits eine Einbusse nicht erlitten, sondern dieselbe die gleiche ist, wie diejenige des Chlors in dem oben angeführten Dinitrochlorbenzol.

Die Hoffnung, durch Oxydation der Methylgruppe zu einer entsprechenden Dinitrochlorbenzoësäure zu gelangen, realisierte sich nicht, und verliefen die angestellten Versuche resultatlos.

Die zum Schluss der Arbeit erwähnte Darstellung eines isomeren Toluylenrot durch Reduktion des Dinitrotoluyldimethylamidophenylamins und weitere Oxydation des so entstandenen isomeren Leukotoluylenblau bildet einen Beitrag zu der bereits von R. Nietzki und Otto Ernst durch die Darstellung des Diamidophenazins bewiesenen Zusammengehörigkeit des Toluylenblau mit den Derivaten des Diphenylamin.

Bevor ich jedoch zur Arbeit selbst übergehe, will ich eine Modifikation der Sandmeyer'schen Methode, deren ich mich zur Darstellung des Orthochlortoluols bedient habe, vorausschicken, wodurch eine rationellere Reindarstellung dieses Produktes ermöglicht wird.

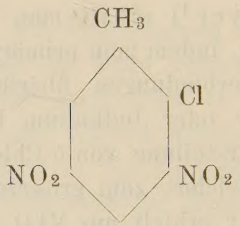
Darstellung des Orthochlortoluols.

Nach Sandmeyer[1]) erhält man Halogensubstitutionsprodukte der Benzole, indem man primäre Amidoverbindungen zunächst in Diazoverbindungen überführt und diese mit Kupferchlorür-bromür oder Jodkalium kocht. Wendet man diese Methode zur Darstellung von o-Chlortoluol an, so erhält man ein Produkt, welches zum grössten Teile aus o-Kresol besteht. Sandmeyer erhielt aus 21,0 nur 8,0 o-Chlortoluol.

Durch verschiedene Versuche wurde nun festgestellt, dass ein Erhitzen der Kupferchlorürlösung bei obigem Prozess nicht erforderlich ist, sondern die Reaktion bereits bei mittlerer Temperatur vollständig vor sich geht, und somit die Hauptbedingung zur Bildung des Kresols fortfällt. Die Methode von Sandmeyer wurde daher in der Weise modifiziert, dass man die stark abgekühlte Diazotoluolchloridlösung zu einer kalten Kupferchlorürlösung giebt und die bei Beginn der Reaktion auftretende Erwärmung nur so weit vorwärts schreiten lässt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 40—50° nicht übersteigt. Sollte nach einigen Stunden die Reaktion noch nicht vollendet sein und sich kleine Mengen des sich im Verlauf des Prozesses bildenden roten Zwischenkörpers unverändert am Boden des Gefässes vorfinden, so kann man jetzt ruhig auf dem Wasserbad erwärmen, ohne eine erhebliche Bildung von Kresol befürchten zu müssen. Das gebildete o-Chlortoluol wird alsdann mit Wasserdampf übergetrieben, durch Ausschütteln mit Natronlauge von eventuell beigemengtem Kresol befreit, über Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Auf diese Weise erhält man 88—90% der theoretisch berechneten Ausbeute.

[1]) Berlin, 17, 1633. 2650.

Dinitrochlortoluol.



Zur Darstellung des Dinitrochlortoluols wurde das zu nitrierende Chlortoluol in die zwölffache Menge einer Mischung, aus einem Teil rauchender Salpetersäure und drei Teilen Schwefelsäure bestehend, langsam und unter Abkühlung eingetragen, so dass die Temperatur 80° nicht überschritt. Alsdann wurde das Gemenge während einiger Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad bis zu 80° erhitzt, und nahm man schon bald die Ausscheidung eines gelben Oeles auf der Oberfläche wahr. Nach beendeter Reaktion wurde die abgekühlte Mischung auf Eis ausgegossen, wobei sich das Dinitrochlortoluol als weisse Krystallmasse zu Boden setzte, welche alsdann, von der Flüssigkeit getrennt, durch öfteres Auswaschen von der anhaftenden Säure gereinigt wurde. Hierbei zerfloss jedoch wieder ein Teil der Krystalle zu einem gelben Oel, welches von dem krystallinisch gebliebenen Produkt durch Absaugen und späteres Abpressen getrennt wurde. Diese letztere Erscheinung trat bei der jedesmaligen Wiederholung obiger Operation zu Tage, und war das abgeschiedene Oel auf keine Weise in eine krystallinische Form zu bringen, selbst nachdem es mit Alkohol behandelt und mehrere Tage, ja Wochen in Kältemischung gestanden hatte. Erst nach Verlauf von einigen Monaten erstarrte plötzlich das bereits zu einer beträchtlichen Menge angewachsene

Oel bei gewöhnlicher Temperatur zu einer weiss-gelblichen Krystallmasse, welche, durch Umkrystallisieren gereinigt, sich mit dem bereits krystallinisch erhaltenen Dinitrochlortoluol identisch erwies. Somit ist also dieses flüssige Dinitrochlortoluol nur als eine physikalische Modifikation anzusehen.

Das reine Dinitrochlortoluol stellt schön glänzende, weisse Nadeln dar mit einem geringen Stich ins Gelbliche, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Aether und heissem Alkohol leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 45° besitzen.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Resultate, welche die Bildung eines Dinitroproduktes beweisen:

I. 0,356 gr Substanz lieferten 0,5088 gr Kohlensäure und 0,0778 gr Wasser.

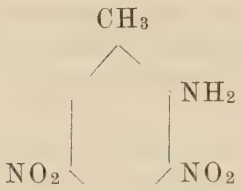
II. 0,2655 gr Substanz gaben bei 738 mm Druck und 190° Temp. 31 ccm Stickstoff.

III. 0,2321 gr Substanz lieferten 0,1519 gr Chlorsilber.

Berechnet für: $C_7 H_5 N_2 O_4 Cl$		Gefunden:	
I.	C = 39,2 %	I.	C = 38,96 %
	H = 2,3 %		H = 2,43 %
II.	N = 12,93 %	II.	N = 13,21 %
III.	Cl = 16,39 %	III.	Cl = 16,13 %

Was nun die Stellung der Nitrogruppen anbelangt, so wird im weiteren Verlauf der Arbeit, sowohl durch Ueberführen des Dinitrochlortoluols in das bereits bekannte Dinitrotoluidin und Dinitrokresol, wie aus der Darstellung einiger neuer Derivate bewiesen werden, dass die oben angeführte Konstitution diesem Körper ohne Zweifel zukommt.

Dinitrotoluidin.



Städel[1]) behandelte Dinitro-o-Kresoläthyläther oder Dinitro-o-Kresol-p-Nitrobenzyläther mit alkoholischem Ammoniak und erhielt so ein Dinitrotoluidin, in gelben Säulen krystallisierend, vom Schmelzpunkt 208°.

Ein mit diesem Körper vollständig identisches Produkt entstand dadurch, dass man eine Lösung von Dinitrochlortoluol in alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzte, wobei das Chloratom gegen eine Amidogruppe ausgetauscht wurde.

Es schieden sich bereits während des Erhitzens gelbe fächerartig verzweigte Nadeln aus, und wurden die nach dem Erkalten vollkommen ausgeschiedenen Krystalle zunächst von dem gebildeten Chlorammonium durch Auswaschen mit Wasser befreit.

Eine Behandlung des Reaktionsproduktes mit heissem Alkohol zeigte, dass demselben noch geringe Mengen unveränderten Dinitrochlortoluols anhingen, welch' letzteres sich leicht löste, und durch wiederholtes Erhitzen der Krystalle mit Alkohol am Rückflusskühler erhielt man ein reines Dinitrotoluidin, welches, aus Toluol umkrystallisiert, mit dem von Städel dargestellten identifiziert wurde. Ein Acetylprodukt konnte nicht erhalten werden.

[1]) Annalen, 217. 183. 184.

Die Krystalle wurden bei 100° getrocknet, und bestätigte die Analyse die Formel: $C_7 H_7 N_3 O_4$.

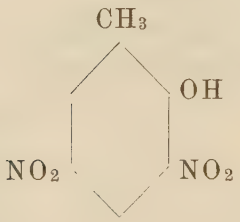
I. 0,1986 gr Substanz gaben 0,370 gr Kohlensäure und 0,07 gr Wasser.

II. 0,2068 gr Substanz gaben 0,3239 gr Kohlensäure und 0,0742 gr Wasser.

III. 0,1442 gr Substanz lieferten bei 743 mm Druck und 21° 26,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 42,63 %	42,16	42,71	— %
H = 3,55 %	3,91	3,85	— %
N = 21,31 %	—	—	21,19%

Dinitrokresol.

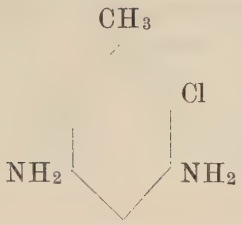


Löst man Dinitrochlortoluol in alkoholischer Kalilauge, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, ein unreines Kalisalz eines Dinitrokresols darstellend. Das Chloratom wird bei dieser Reaktion eliminiert und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Der gleiche Vorgang fand beim Erhitzen des Dinitrochlortoluols mit wässeriger Kalilauge statt. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes wurde durch Salzsäure das freie Phenol abgeschieden, welches alsdann zu seiner Reinigung in das Ammoniaksalz übergeführt wurde, um hieraus wiederum mittelst Salzsäure gewonnen zu werden. Dasselbe lässt sich leicht aus grösseren Mengen kochenden Wassers umkrystallisieren, und erhielt man so gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 85,0°, welche ein starkes Färbevermögen besitzen und sich mit dem von Nölting[1]) und Salis dargestellten, von Piccard[2]) bereits früher im käuflichen Saffransurrogat aufgefundenen Dinitrokresol identisch erwiesen.

Durch die Ueberführung des Dinitrochlortoluols in dieses bereits bekannte Kresol, wie auch in das vorhin abgehandelte Dinitrotoluidin ist die Stellung der Nitrogruppe in demselben bereits als erwiesen anzusehen, jedoch werden im weiteren Verlauf der Arbeit noch fernere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme beigebracht werden.

[1]) Berliner Berichte, 14, 987.
[2]) Berliner Berichte, 8, 685.

Diamidochlortoluol.



Zur Reduktion des Dinitrochlortoluols wurde dieses zu einer erwärmten konzentrierten Lösung der entsprechenden Menge Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen zugegeben, und zwar, wenn nötig, unter gleichzeitiger Abkühlung des Reduktionsgemisches, da die Reaktion leicht mit äusserster Heftigkeit verläuft.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Reduktionslösung wird das Zinnchloriddoppelsalz des Diamido-o-chlortoluols als schöne weisse Krystallmasse abgeschieden, welches in vollkommen gesättigter Salzsäure so gut wie unlöslich ist, dagegen von Wasser sehr leicht aufgenommen wird.

Die wässerige Lösung des von der Säure so viel als möglich befreiten Zinndoppelsalzes wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, und dann durch vorsichtige Zugabe von Ammoniak zu dem klaren Filtrat das

Salzsaure Diamidochlortoluol

in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Zur Gewinnung der freien Base fügte man eine heisse, wässerige Lösung derselben zu heissem, überschüssigem Ammoniak, worauf beim Erkalten das Diamin in weissen, centimeterlangen Nadeln auskrystallisierte.

Dass hier ein Diamidochlortoluol vorliegt, die Reduktion also somit in keiner Weise auf das Chloratom eingewirkt hat,

ist leicht aus den bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhaltenen Zahlen zu ersehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 73° gefunden.

Das Ergebnis der Analysen ist folgendes:

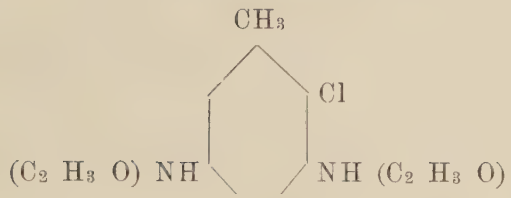
I. 0,2016 gr Substanz gaben bei 750 mm Druck und 22° 31,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1932 gr Substanz gaben 0,3825 gr Kohlensäure und 0,0986 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:	
C_7 H_9 N_2 Cl	I.	II.
N = 17,89 %	17,75	— %
C = 53,67 %	—	53,99 %
H = 5,4 %	—	5,67 %

Das Diamidochlortoluol wurde in mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt, worauf ein brauner Niederschlag entstand, ähnlich den bei der Diazotierung der Metadiamine sich bildenden Azofarbstoffen vom Typus des Phenylenbrauns. Derselbe wurde nicht näher untersucht, doch hat sich hier wahrscheinlich ein Triamidoazochlortoluol gebildet.

Diacetyldiamidochlortoluol.



Durch Behandlung des Diamidochlortoluols mit Essigsäureanhydrid, in Gegenwart von entwässertem, essigsaurem Natron entsteht ein Diacetylderivat desselben. Das Diamin löste sich beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade auf, worauf die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde.

Hierbei fällt das Acetylderivat als weisse Krystallmasse aus, und durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man dasselbe in langen, weissen, glänzenden Nadeln.

Mit Schwefelsäure erhitzt, spalteten sich die Acetylgruppen leicht ab, und konnte durch Eintragen in überschüssigen, verdünnten Ammoniak die Base wieder erhalten werden.

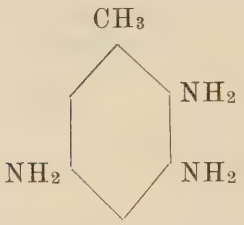
Die Zahlen, welche die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, stimmten auf das Diacetylderivat:

I. 0,2008 gr Substanz gaben 0,4001 gr Kohlensäure und 0,1006 gr Wasser.

II. 0,1500 gr Substanz gaben bei 736 mm Druck und 22° 15,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
C_{11} H_{13} O_2 Cl	I.	II.
C = 54,88 %	54,34	— %
H = 5,40 %	5,54	— %
N = 11,64 %	—	11,7 %

Triamidotoluol.



Das Methylderivat eines Triamidotoluols von der Konstitution 1. 2. 3. 5. (CH_3 in 1) wurde von Romburgh durch Reduktion eines Dinitro-o-Kresylmethylnitramins mittelst Zinn und Salzsäure erhalten, und musste ich durch Reduktion des vorher beschriebenen Dinitrotoluidins ebenfalls zu einem Triamidotoluol derselben Konstitution gelangen.

20,0 gr Dinitrotoluidin wurden daher langsam in eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Zinn und wenig Alkohol eingetragen und aus der Reduktionslösung nach beendigter Reaktion durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Zinnchloriddoppelsalz des Triamins als weisse Krystalle abgeschieden.

Aus der mittelst Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten wässerigen Lösung dieses Salzes konnte durch Zusatz von Ammoniak die freie Base nicht erhalten werden, da sie sich sofort oxydierte und eine dunkelviolette Farbe annahm; jedoch gelang es, das

Zweisäurige Sulfat

$C_7 H_{11} N_3 + H_2 SO_4$

zu erhalten. Die salzsaure Lösung des Triamidotoluols wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt und wenig Schwefelsäure zugegeben.

Nach kurzem Stehen schied sich das Sulfat krystallinisch aus. Dasselbe wurde aus mit Schwefelsäure schwach angesäuertem, heissem Wasser umkrystallisiert, da durch Kochen mit reinem Wasser bereits Zersetzung eintritt, und erhielt man auf diese Weise das Sulfat in schönen weissen Prismen, die sich jedoch beim Liegen an der Luft mit der Zeit röteten.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Resultate, welche auf ein zweisäuriges Sulfat stimmten.

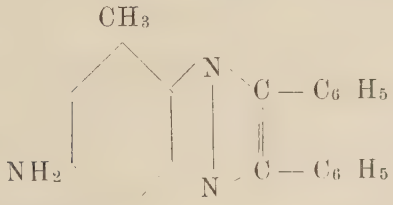
I. 0,1816 gr Substanz gaben bei 740 mm Druck und 16° 29,6 ccm Stickstoff.

II. 0,2013 gr Substanz gaben 0,2760 gr Kohlensäure und 0,1096 gr Wasser.

Berechnet für: $C_7 H_{13} N_3 SO_4$	Gefunden: I.	II.
N = 17,87 %	18,26	— %
C = 35,74 %	—	35,64 %
H = 5,35 %	—	5,79 %

Dass diesem Triamin die oben angeführte Konstitution zukommt, wird ferner dadurch bewiesen, dass dasselbe durch Kondensation mit Benzil ein

Diphenylamidotoluchinoxalin



bildet.

Zu diesem Zwecke wurde das bei der Reduktion des Dinitrotoluidins erhaltene Zinnchloriddoppelsalz in Alkohol

gelöst und hierzu eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von Benzil gegeben. Sofort nahm die Mischung eine intensiv rote Färbung an, und nachdem dieselbe kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt worden, schieden sich beim Erkalten rote, flache Nadeln aus, deren Flächen, getrocknet, eine grünlich-gelbe Fluoressenz zeigten. Dieses

Diphenylamidotoluchinoxalinchlorhydrat

löste sich leicht in Alkohol und Aether, in heissem Wasser schwer, und wurde in letzterer Lösung durch Silbernitrat Salzsäure nachgewiesen.

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats färbte sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak gelb, doch konnte die Base nur durch Zusatz von viel Wasser ausgeschieden werden, infolge ihrer ausserordentlichen Löslichkeit in Alkohol.

Um dieselbe krystallinisch zu erhalten, wurde das Chlorhydrat in heissem Alkohol gelöst und zu gleichfalls erhitztem, verdünntem Ammoniak gegossen, worauf beim Erkalten die freie Base in schönen, gelbschillernden Nadeln auskrystallisierte.

Auf dieselbe Weise mehrere Male umkrystallisiert, erhielt ich ein reines Produkt, welches in Alkohol wie in Aether leicht löslich war und in diesen Lösungen eine starke, grünlich-gelbe Fluoressenz zeigte.

In Schwefelsäure löste sich die Substanz mit brauner Farbe, welche bald in Grün überging und bei Verdünnung mit Wasser in eine schön rote umschlug.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bewies die Richtigkeit obiger Formel:

I. 0,1670 gr Substanz gaben 0,4955 gr Kohlensäure und 0,0871 gr Wasser.

II. 0,1803 gr Substanz gaben bei 750 mm Druck und 18° 20,9 ccm Stickstoff.

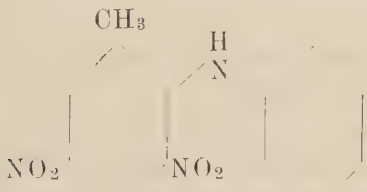
Berechnet für:	Gefunden:	
C_{21} H_{17} N_3	I.	II.
C = 81,02 %	80,92	— %
H = 5,47 %	5,8	— %
N = 13,51 %	—	13,47 %

Es ist bereits eine Reihe von Diphenylaminderivaten dargestellt worden, bei denen man, vom Clemm'schen Dinitrochlorbenzol ausgehend, auf der leichten Beweglichkeit des Chloratoms in dieser Verbindung fusste.

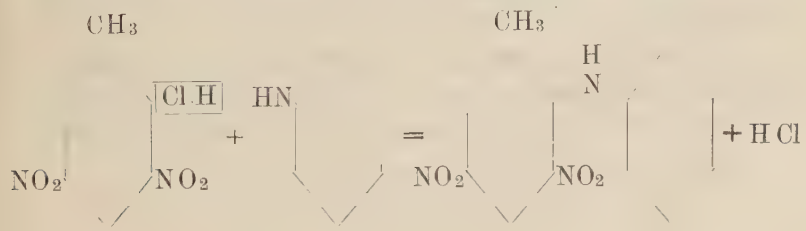
Dass nun das Chlor diese Eigenschaft in dem von mir dargestellten Dinitro-o-chlortoluol in geringerem Maasse besitzen sollte, war kaum anzunehmen, und wurde schon durch die Darstellung des Dinitrotoluidins und des Dinitrokresols die Richtigkeit dieser Annahme in gewissem Grade dargethan.

Die nachfolgend aufgeführten Diphenylaminderivate bilden einen weiteren vollkommenen Beweis für die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit des fraglichen Chloratoms — so resultiert aus der Einwirkung von Anilin auf Dinitrochlortoluol

Dinitrotoluylphenylamin



und zwar geht die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich:



Zehn Gramm Dinitrochlortoluol wurden zu diesem Behufe in Alkohol gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 4,5 gr Anilin und 6,5 gr essigsauren Natrons gegeben. Letzteres wurde zugefügt, um die bei der Kondensation entstehende Salzsäure zu binden, da diese in freiem Zustande den glatten Verlauf der Reaktion hindert und eine schlechte Ausbeute veranlasst. Die Mischung färbte sich sofort braunrot und wurde circa eine Stunde unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei fiel Chlornatrium aus, und aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisierte das gebildete Dinitrotoluylphenylamin in hellroten Blättchen. Die Ausbeute ist eine fast quantitative. Ein Ueberschuss von Anilin ist bei dieser Reaktion thunlichst zu vermeiden, da dieses den neugebildeten Körper mit grosser Leichtigkeit aufnimmt und so die vollständige Ausscheidung desselben verhindert.

Die von der Mutterlauge getrennten und durch Auswaschen mit Wasser von dem gebildeten Chlornatrium befreiten Krystalle wurden aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert, doch war die Löslichkeit eine so geringe, dass eine Mischung von Eisessig und Alkohol vorgezogen wurde.

Hieraus erhielt man das Produkt in schönen, hellroten, gelblich schimmernden Tafeln, die, bei 100° getrocknet, einen Schmelzpunkt von 169° zeigten.

Die Mutterlauge wurde auf Amidoazobenzol untersucht, jedoch ohne Resultat. Würde sich nämlich bei der Nitrierung des Chlortoluols ein Nebenprodukt gebildet haben mit benachbarten Nitrogruppen, so wäre höchstwahrscheinlich eine derselben in Reaktion getreten und eine Bildung von Amidoazobenzol sicher nachweisbar gewesen.

Von heisser, verdünnter Schwefelsäure, wie heisser, konzentrierter Salzsäure wird das Dinitrotoluylphenylamin nicht angegriffen, dagegen löste es sich in heisser Kalilauge.

Die Analyse stimmt auf die Formel

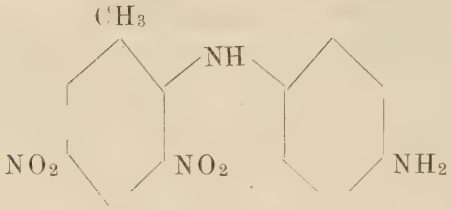
$$C_{13}\ H_{11}\ N_3\ O_4:$$

I. 0,324 gr Substanz liefern 0,6782 gr Kohlensäure und 0,1242 gr Wasser.

II. 0,328 gr Substanz lieferten bei 17° und 736 mm Druck 45 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 57,14 %	57,08	— %
H = 4,03 %	4,25	— %
N = 15,38 %	—	15,70 %

Dinitrotoluylamidophenylamin.



Um diesen Körper darzustellen, liess man 20,0 gr Dinitrochlortoluol mit 10 gr Paraphenylendiamin in heisser, alkoholischer Lösung einige Stunden aufeinander einwirken, doch zeigte die Untersuchung des Reaktionsproduktes, dass kein einheitlicher Körper entstanden war. Als dasselbe nämlich betreffs der Umkrystallisierung mit heissem Alkohol behandelt wurde, löste es sich nur teilweise auf, während ein dunkelbraunrotes Pulver übrig blieb, welches selbst durch längeres Erhitzen mit Alkohol nicht in Lösung gebracht werden konnte; es hatten sich mithin zwei verschiedene Produkte gebildet.

Die Voraussetzung lag nun nahe, dass in dem einen Falle nur eine, in dem anderen dagegen beide Amidogruppen des Paraphenylendiamins in Reaktion getreten seien, eine Annahme, welche die folgenden Untersuchungen als richtig beweisen werden.

Bringt man eine alkoholische Lösung von Dinitrochlortoluol mit einer solchen von Paraphenylendiamin in einfach molekülarem Verhältnis bei einer Temperatur von 50—60° zusammen und lässt erkalten, so erhält man ein Reaktionsprodukt in schwarzen Krystallen, welche sich vollkommen, wenn auch schwer, in heissem Alkohol lösen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren werden prächtige schwarze Nadeln mit breiten Flächen von jodähnlichem Glanze gewonnen.

Dieselben zeigen einen vollkommen basischen Charakter; sie bilden mit Mineralsäuren Salze, indem sie sich beim Erhitzen mit gelber Farbe lösen und beim Erkalten in gelben Nadeln auskrystallisieren. Auf diese Weise wurde das Sulfat in schönen gelbbraunen Nadeln erhalten.

Kühlt man die heisse Lösung des schwefelsauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure schnell ab, so scheidet sich dieses in feinverteiltem Zustande aus und lässt sich dann durch Zugabe der entsprechenden Menge salpetrigsauren Natrons leicht diazotieren. Das Sulfat löst sich hierbei auf, und auf Zusatz von dichromsaurem Kali entsteht ein gelber Niederschlag, der, getrocknet in die Flamme gebracht, lebhaft verpufft, sonst aber nicht weiter untersucht wurde.

Alle diese Eigenschaften rechtfertigten die Voraussetzung, dass hier nur eine Amidogruppe des Paraphenylendiamins ersetzt sei und somit ein Dinitrotoluylamidophenylamin vorliege. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigte die Analyse.

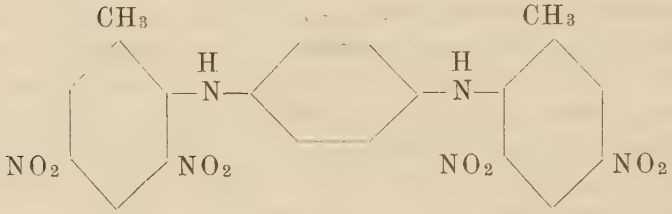
Die freie Base giebt zerrieben ein rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 170°.

I. 0,2778 gr Substanz gaben bei 740 mm Druck und 22° 48 ccm Stickstoff.

II. 0,1880 gr Substanz gaben 0,3714 gr Kohlensäure und 0,0760 gr Wasser.

Berechnet für: $C_{13}\ H_{12}\ N_4\ O_4$	Gefunden: I.	II.
N = 19,44 %	19,63	— %
C = 54,13 %	—	53,87 %
H = 4,16 %	—	4,48 %

Tetranitroditoluylparaphenylendiamin.



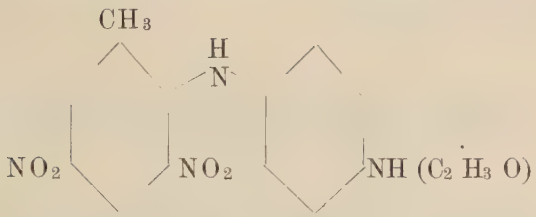
Lässt man Paraphenylendiamin mit zwei Molekülen Dinitrochlortoluol und der entsprechenden Menge essigsauren Natrons ein bis zwei Tage in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung aufeinander einwirken, so treten beide Amidogruppen des Paraphenylendiamins in Reaktion, und man erhält das bereits im vorigen Kapitel erwähnte rotbraune Pulver. Dasselbe ist in Alkohol so zu sagen unlöslich und somit leicht durch wiederholtes Erhitzen mit Alkohol von der Mutterlauge, sowie von dem eventuell entstandenen Dinitrotoluylamidophenylamin vollkommen zu trennen. Die Versuche, dieses Produkt umzukrystallisieren, waren lange nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet, da Benzol, Toluol, Phenol etc. dasselbe wohl aufnahmen, jedoch in zu geringer Menge; erst aus Nitrobenzol gelang es, diesen Körper in kleinen, braunroten Nadeln zu erhalten. Dieselben wurden weder durch Erhitzen mit Alkalien angegriffen, noch bildeten sie mit Mineralsäuren Salze.

Der Schmelzpunkt wurde nicht ermittelt; jedenfalls liegt er über 330°. Die vorgenommene Stickstoffbestimmung stimmte genau auf die Formel: C_{19} H_{16} N_6 O_8.

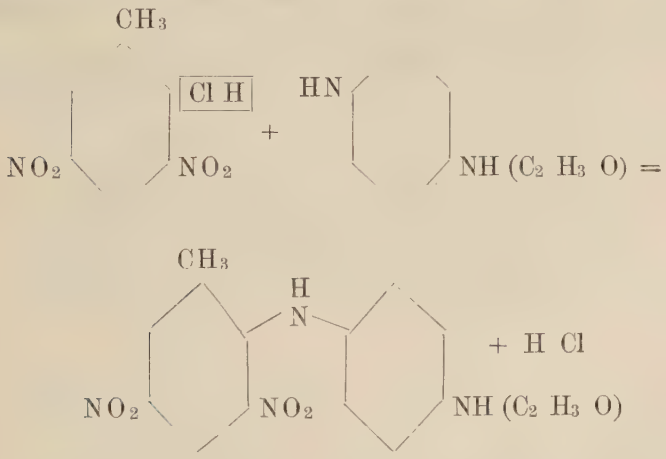
0,2391 gr Substanz giebt bei 20° und 734 mm Druck 38,3 ccm Stickstoff.

Berechnet: N = 1799 % Gefunden: 18,1 %

Monacetyldinitrotoluylamidophenylamin.



Aus der Behandlung von Dinitrotoluylamidophenylamin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade resultiert ein Acetylderivat, welches, aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, schön rote Blättchen darstellt. Dasselbe Produkt erhielt ich durch Einwirkung von Paraamidoacetanilid auf Dinitrochlortoluol.



Die bei 100° getrockneten Krystalle schmelzen bei 210°; der Analyse unterworfen, ergaben sie folgende Zahlen:

I. 0,2868 gr Substanz gaben bei 22° und 742 mm Druck 730 ccm Stickstoff.

II. 0,2522 gr Substanz gaben 5042 gr Kohlensäure und 0,0940 gr Wasser.

Berechnet für: C_{15} H_{14} N_9 O_5	Gefunden: I.	II.
C = 54,54 %	54,52	— %
H = 4,14 %	4,24	— %
N = 16,96 %	—	17 %

Pikrat des Dinitrotoluylamidophenylamins.

C_{13} H_{12} N_4 O_4 . C_6 H_3 N_3 O_7.

Man bringt eine heisse alkoholische Lösung überschüssiger Pikrinsäure zu einer solchen der Base, worauf beim Erkalten eine Ausscheidung von gelbbraunen Blättchen erfolgt, welche sich aus siedendem Alkohol leicht umkrystallisieren lassen.

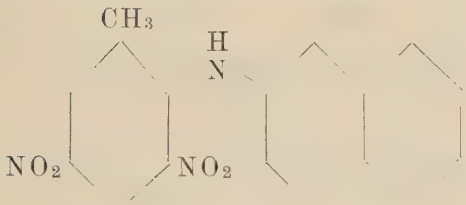
Die Analyse wies auf ein einsäuriges Pikrat hin.

I. 0,2143 gr Substanz gaben 0,3445 gr Kohlensäure und 0,0629 gr Wasser.

II. 0,2006 gr Substanz gaben bei 745 mm Druck und 190° 33,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden: I.	II
C = 44,1 %	43,84	— %
H = 2,9 %	3,25	— %
N = 18,95 %	—	19,27 %

Dinitrotoluylnaphtylamin.



13,0 β-Naphtylamin werden mit 10,0 gr Dinitrochlortoluol und der entsprechenden Menge essigsauren Natrons in wenig Alkohol gelöst und ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, worauf sich beim Erkalten eine dunkelrotbraune Flüssigkeit zu Boden setzt, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das von der Mutterlauge getrennte Produkt erhielt man durch wiederholtes Umkrystallisieren in hellroten Prismen, deren Schmelzpunkt bei 142° liegt.

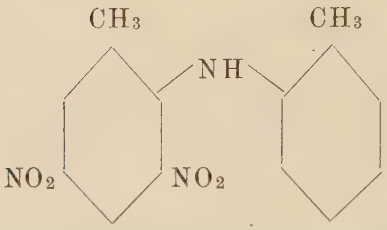
Bei 100° getrocknet, wurde die Substanz der Analyse unterworfen, welche folgendes Resultat lieferte:

I. 0,2088 gr Substanz gaben 0,4845 gr Kohlensäure und 0,0844 gr Wasser.

II. 0,1326 gr Substanz gaben bei 743 mm Druck und 23° 15,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für: C_{17} H_{15} N_3 O_4	Gefunden: I.	II.
C = 63,15 %	63,28	— %
H = 4,02 %	4,48	— %
N = 13,0 %	—	13,13 %

Dinitroditoluylamin



resultiert aus der mit Orthotoluidin und Dinitrochlortoluol in molekülarem Verhältnis vorgenommenen Kondensation mittelst siedendem Alkohol unter Zusatz der entsprechenden Menge essigsauren Natrons.

Die sich ausscheidenden Krystalle werden aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und so schön braun glänzende Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 135°.

Ihr Verhalten gegen Säuren wie Alkalien ist das gleiche, wie das des bereits besprochenen Dinitrotoluylphenylamins.

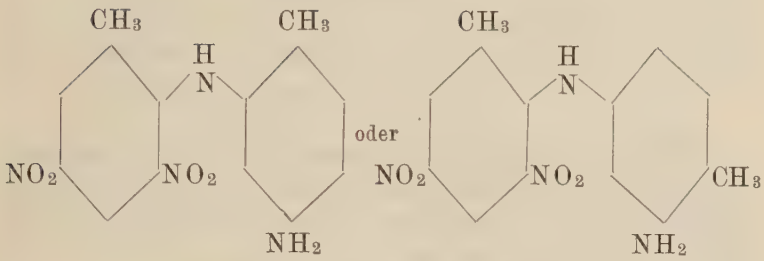
Die Analyse ergab folgende, auf obige Formel stimmende Zahlen:

I. 0,1650 gr Substanz gaben 0,3533 gr Kohlensäure und 0,0697 gr Wasser.

II. 0,2305 gr Substanz gaben bei 20° und 742 mm Druck 29,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für: C_{14} H_{13} N_3 O_4	Gefunden: I.	II.
C = 58,53 %	58,36	— %
H = 4,52 %	4,7	— %
N = 14,63 %	—	14,83 %

Dinitroamidoditoluylamin.



Erhitzt man eine Lösung von 12,0 gr m-Toluylendiamin und 10 gr Dinitrochlortoluol in Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade, so beginnen bereits während der Reaktion sich glänzende Blättchen abzuscheiden. Die nach dem Erkalten vollkommen ausgefallenen Krystalle werden aus heissem Alkohol umkrystallisiert und stellen dann prachtvoll glänzende, bronzefarbene Blättchen dar, welche Krystallalkohol einschliessen.

Werden nämlich die lufttrockenen Krystalle bei 100° getrocknet, so verlieren sie stark an Gewicht wie an Glanz, und die Farbe schlägt in eine dunkelrote um.

Ihr Schmelzpunkt wurde bei 148° gefunden.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Mineralsäuren ist das einer Base; er löst sich in denselben auf, gelbe Salze bildend.

Diazotiert man das schwefelsaure Salz in der bereits bei dem Dinitrotoluylamidophenylamin angegebenen Weise und setzt Kalidichromatlösung hinzu, so entsteht ebenfalls ein gelber, aber mehr bräunlicher Niederschlag, der, in die Flamme gebracht, lebhaft verpufft.

Welche von den beiden eingangs erwähnten Konstitutionen dem Körper zukommt, wurde nicht ermittelt, doch stimmte die Analyse auf die Formel: $C_{14}\ H_{14}\ N_4\ O_4$.

I. 0,1848 gr Substanz gaben 0,3777 gr Kohlensäure und 0,0858 gr Wasser.

II. 0,1502 gr Substanz gaben bei 20° und 741 mm Druck 24,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 55,62 %	55,73	— %
H = 4,63 %	5,03	— %
N = 18,54 %	—	18,75 %

Wird die alkoholische Lösung dieses Dinitroamidoditoluylamins mit der entsprechenden Menge einer kaltgesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt und erhitzt, so erhält man beim Erkalten das

Einsäurige Pikrat

$C_{14}\ H_{14}\ N_4\ O_4\ .\ C_6\ H_3\ N_3\ O_7$

desselben in rotbraunen Nadeln. Die mit der umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Substanz vorgenommene Stickstoffbestimmung bestätigte das einsäurige Salz.

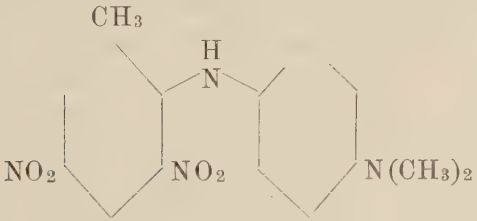
0,253 gr Substanz gaben bei 736 mm Druck und 18° 41,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,45 %	18,73 %

Bereits R. Nietzki und Otto Ernst hatten durch die Darstellung des Diamidophenazins, ausgehend von einem Dinitroamidophenylamin, den vollgültigen Beweis für die Zusammengehörigkeit des Toluylenblau mit den Derivaten des Diphenylamins erbracht.

In ähnlicher Weise sollte es denn auch möglich sein, von einem Dinitrotoluyldimethylamidophenylamin zu einem isomeren Toluylenblau resp. durch weitere Oxydation zu einem isomeren Toluylenrot zu gelangen, eine Aufgabe, welche in diesem letzten Abschnitt der Arbeit gelöst worden ist. Zunächst musste somit das entsprechende

Dinitrotoluyldimethylamidophenylamin



dargestellt werden.

Zu diesem Zweck wurden 50 gr Dinitrochlortoluol mit 46 gr salzsaurem Paraamidodimethylanilin in Alkohol gelöst und in der bereits bei den vorher erwähnten Kondensationen angegebenen Weise auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure wurde die entsprechende Menge essigsauren Natrons zugegeben.

Das Reaktionsprodukt schied sich in schwarzen Krystallen ab, die, von der Mutterlauge, wie von dem ausgefallenen

Chlornatrium vollständig befreit, aus grösseren Mengen siedenden Alkohols mehrere Male umkrystallisiert wurden. Auf diese Weise wurde ein analysenreines Produkt in braunschwarzen Nadeln erhalten, welches einen ausgeprägt basischen Charakter zeigte und leicht mit Mineralsäuren Salze bildete.

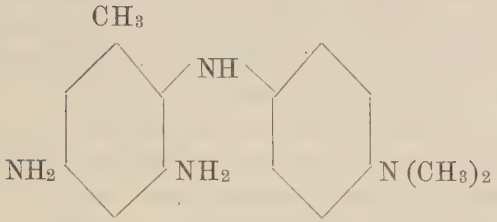
Die mit ihm vorgenommenen Analysen liessen keinen Zweifel übrig, dass hier das gewünschte Ausgangsprodukt vorliege.

I. 0,2340 gr Substanz gaben 0,4884 gr Kohlensäure und 0,1136 gr Wasser.

II. 0,2128 gr Substanz gaben bei 23° und 741 mm Druck 33,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
C_{15} H_{10} N_4 O_4	I.	II.
C = 56,96 %	56,77	— %
H = 5,03 %	5,38	— %
N = 17,70 %	—	17,88 %

Reduktion des Dinitrotoluyldimethylamidophenylamins zu dem isomeren Leukotoluylenblau.



Als Ausgangsmaterial diente das bei der eben mitgeteilten Kondensation direkt erhaltene, nicht umkrystallisierte Nitroprodukt. 30,0 gr desselben wurden fein zerrieben und in kleinen Portionen in eine lauwarme Lösung von 130,0 gr Zinnchlorür in 200 gr Salzsäure eingetragen. Die Reduktion geht mit äusserster Leichtigkeit vor sich, und zwar bei Gegenwart von geringen Mengen Alkohol schon bei mittlerer Temperatur. Ein weiteres Erhitzen ist zu vermeiden, da sich das Reduktionsprodukt leicht zersetzt; man muss im Gegenteil darauf bedacht sein, die bei der Reduktion stetig steigende Temperatur des Reaktionsgemisches durch zeitweilige Abkühlung zu mässigen.

Nach beendeter Reduktion vertreibt man den event. noch anwesenden Alkohol durch geringes Eindampfen der Lösung und sättigt alsdann mit Chlorwasserstoff in der Kälte. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Zinnchloriddoppelsalz der entstandenen Base in weissen Krystallen aus. Ein Teil derselben wurde von der Säure möglichst befreit, in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnt.

Aus dieser Lösung konnte das salzsaure Salz durch Eindampfen nicht erhalten werden, da es sich an der Luft sehr leicht oxydiert. Dagegen gelang es, die Base in freiem Zustande in der Weise zu gewinnen, dass man die heisse salzsaure Lösung zu heissem, überschüssigem Ammoniak giebt, worauf sich allerdings ein Teil derselben zersetzte; in der abfiltrierten, klaren Lösung jedoch entstand beim Abkühlen ein grauweisser Niederschlag, an dessen Stelle sich nach dem vollständigen Erkalten schöne weisse, seidenglänzende, flache Nadeln auf dem Boden des Gefässes vorfanden.

Dieselben wurden, nachdem sie mit kaltem Wasser, in dem sie sich als nicht zu leicht löslich erwiesen, ausgewaschen worden, auf dem Filter und über Schwefelsäure getrocknet und zeigten sich ziemlich beständig an der Luft; nach einigen Tagen jedoch begannen sie sich zu bräunen.

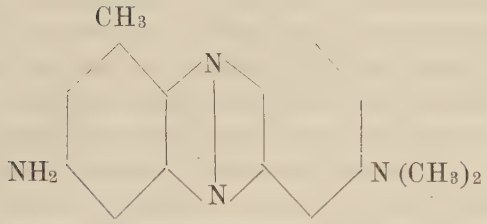
Im Falle die Leukobase nun vorlag, musste sie mit Oxydationsmitteln ein Indamin, also hier ein isomeres Toluylenblau geben, und die in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten diese Annahme.

Die Lösung der Leukobase in kaltem Wasser nahm auf Zusatz von Weldonbraunstein eine intensiv blaue Farbe an; ebenso wurde salpetersaures Silber unter Bildung des Indamins sofort reduziert.

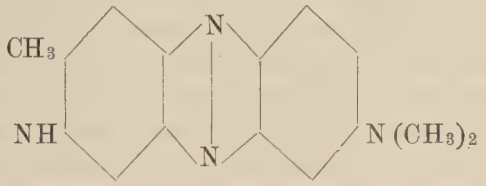
Erst beim Erhitzen der mit Braunstein versetzten Lösung ging die Oxydation weiter, und an Stelle des Blau trat eine rotgelbe Färbung auf, welche, wie im folgenden dargethan werden wird, von der Bildung des entsprechenden Toluylenrot herrührte und auch als solches nachgewiesen wurde.

Eine Analyse konnte nicht vorgenommen werden, da das Präparat nur noch in geringer Menge vorhanden war; doch glaube ich durch die vorgenommene Oxydation desselben zu einem Toluylenblau und weiter zu einem isomeren Toluylenrot einen genügenden Beweis für die Annahme, dass hier ein Leukotoluylenblau vorliegt, erbracht zu haben, wie ferner die Konstitution aus der Darstellung des Körpers sich herleiten lässt.

Isomeres Toluylenrot.

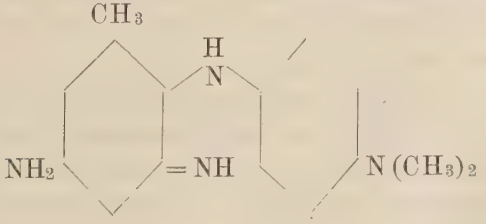


Das von Witt durch Zusammenoxydieren von m-Toluylendiamin und Dimethyl-p-phenylendiamin erhaltene Toluylenrot besitzt diese Formel:



und ist somit das im folgenden beschriebene Azin als ein isomeres des Witt'schen Oxydationsproduktes anzusehen.

Zur Darstellung eines isomeren Toluylenrot werden 30,0 gr des bei der Reduktion des eben besprochenen Dinitrotoluyldimethylamidophenylamins erhaltenen Zinnchloriddoppelsalzes in einem halben Liter Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem, kohlensaurem Kalk vollkommen neutralisiert. Sodann giebt man 30,0 gr Weldonbraunstein hinzu, worauf die Mischung eine intensiv blauviolette Färbung annahm, unter Bildung des bereits eben erwähnten isomeren Toluylenblau, dem wohl diese Konstitution zukommt:



Man erwärmt jetzt zur weiteren Oxydation die Flüssigkeit nicht zu stark, und schlägt alsdann die Farbe in Rotbraun um. Giebt ein Tropfen der Lösung, auf Filtrierpapier gebracht, einen reinen roten Fleck ohne blauvioletten Rand, so ist die Oxydation als beendet anzusehen. Die Lösung wurde nun heiss von dem Braunstein abfiltriert und erkalten gelassen, wobei sich das Azin spurenweise in braunen Flocken ausschied. Die Schwerlöslichkeit des Witt'schen Toluylenrot in Wasser liess die grösste Menge des hier gebildeten isomeren im Filterrückstand vermuten. Derselbe wurde daher durch Auswaschen mit Wasser von dem anhaftenden Chlorcalcium befreit und dann mit siedendem Alkohol behandelt, welch' letzterer sofort eine intensiv rote Färbung annahm. Die alkoholische Lösung des Azins wurde hierauf in viel ammoniakhaltiges Wasser gegossen, und es erfolgte eine reichliche Ausscheidung hellbrauner Flocken. Dieselben sind in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisieren aus einer solchen Lösung in kleinen braunen Nädelchen aus; in schönen kupferroten, glänzenden Nadeln erhält man das Präparat durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Löst man das so erhaltene Azin in konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt dieselbe eine grüne Färbung, welche bei vorsichtiger Verdünnung durch Violett in Rot übergeht.

Die salzsaure Lösung besitzt eine blaue Farbe, jedoch ist dieselbe im Vergleich zu der des Witt'schen Toluylenrot eine mehr rotstichigere.

In Aether löst es sich mit grün-gelblicher Fluoressenz.

Das Lösungsverhältnis dieses isomeren Toluylenrot in Wasser ist, wie schon vorher angedeutet, ein sehr geringes, indem es von kaltem nur spurenweise, in heissem reichlicher aufgenommen wird.

Um die Farbennuance festzustellen, wurde eine Probe dieses Farbstoffes gelöst und auf Seide fixiert. Zum Vergleich färbte man in gleicher Weise einen Seidenstrang mit Wittschem Toluylenrot, und kann in Bezug hierauf die Farbe

des neuen Azins als ein mehr gelbstichiges Rot bezeichnet werden.

Im Gegensatz zu dem Toluylenrot, welches mit vier Molekülen Krystallwassser vorkommt, krystallisiert das isomere ohne Krystallwasser, was schon daraus zu ersehen war, dass beim Erhitzen der bei 100° getrockneten Krystalle auf 160° eine Gewichtsabnahme nicht zu konstatieren war und auch ferner durch die Analyse bestätigt wurde, welche auf die Formel C_{15} H_{16} N_4 stimmte.

I. 0,1326 gr Substanz gaben 0,3478 gr Kohlensäure und 0,0798 gr Wasser.

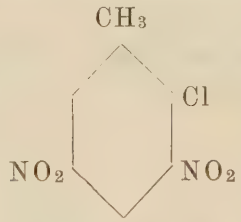
II. 0,1214 gr Substanz gaben bei 751 mm Druck und 16° 24 ccm Stickstoff.

Berechnet für: C_{15} H_{16} N_4	Gefunden: I.	II.
C = 71,42 %	71,53	— %
H = 6,33 %	6,69	— %
N = 22,22 %	—	22,09 %

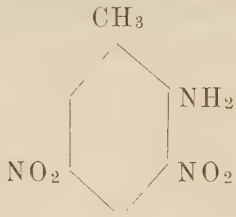
Ein Zweifel über die angeführte Konstitution dieses Toluylenrot kann wohl nicht mehr herrschen, zumal sie auch durch die Darstellung des Azins vollkommen bewiesen wird.

Zusammenstellung der Resultate.

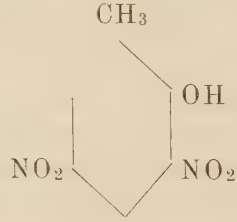
1. Durch Nitrieren des o-Chlortoluols erhält man ein Dinitrochlortoluol in weiss-gelblichen Nadeln, welchem diese Konstitutionsformel zukommt:



2. Dinitrochlortoluol, mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, liefert ein m-Dinitro-o-Toluidin:



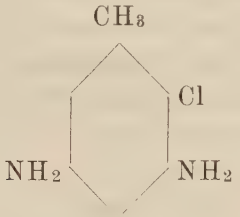
3. Mit wässeriger, wie alkoholischer Kalilauge behandelt, wird das Chloratom im Dinitrochlortoluol gegen Hydroxyl ausgetauscht, und es resultiert ein Dinitrokresol:



Die Ueberführung des Dinitrochlortoluols in diese beiden, bereits auf anderem Wege dargestellten Körper beweist die Stellung der Nitrogruppen.

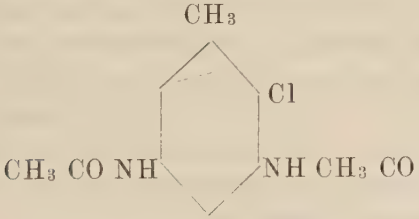
4. Reduziert man Dinitrochlortoluol mit Zinnchlorür und Salzsäure, so fällt nach dem Einleiten von Salzsäuregas in die Reduktionsflüssigkeit das Zinnchloriddoppelsalz eines Diamidochlortoluols aus.

5. Hieraus erhält man nach dem Entzinnen mittelst Schweffelwasserstoff und Versetzen mit überschüssigem Ammoniak die freie Base:



in weissen Nadeln, deren salzsaures Salz in glänzenden Blättchen krystallisiert.

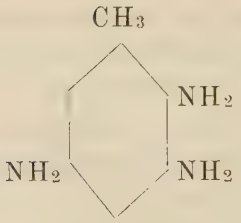
6. Mit Essigsäure, Anhydrid und entwässertem, essigsaurem Natron auf 100° erhitzt, giebt die Base ein Diacetylderivat



welches weisse Nadeln darstellt.

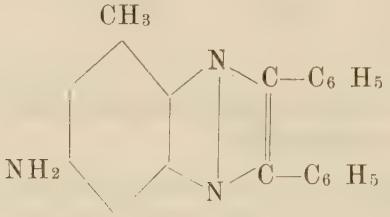
7. Durch verdünnte Schwefelsäure lassen sich Acetylgruppen leicht abspalten, und man gelangt wieder zu der freien Base.

8. Dinitrotoluidin, mittelst Zinn und Salzsäure reduziert, liefert ein Triamidotoluol



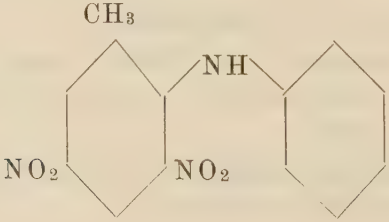
welches infolge seiner grossen Neigung, sich sofort zu oxydieren, nicht in freiem Zustand erhalten werden konnte.

9. Sein zweisäuriges Sulfat wurde daher gewonnen, und zwar in der Weise, dass man das bei der Reduktion entstandene Zinnchloriddoppelsalz des Triamidotoluols mit Schwefelsäure versetzte und mit Alkohol ausfällte.
10. Diphenylamidotoluchinoxalin



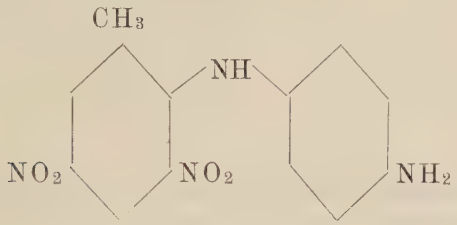
ist das Kondensationsprodukt von Benzil und Triamidotoluol in heisser alkoholischer Lösung und stellt gelbe, glänzende Nadeln dar; sein salzsaures Salz krystallisiert in roten Nadeln mit breiten, grün-gelblich schillernden Flächen.

11. Erhitzt man Dinitrochlortoluol mit Anilin und essigsaurem Natron in alkoholischer Lösung, so resultiert ein Dinitrotoluylphenylamin



welches in hellroten Blättchen ausfällt.

12. Dinitrochlortoluol, in gleicher Weise mit p-Phenylendiamin in einfach molekülarem Verhältnis behandelt, giebt ein in schwarzen Nadeln krystallisierendes Dinitrotoluylamidophenylamin



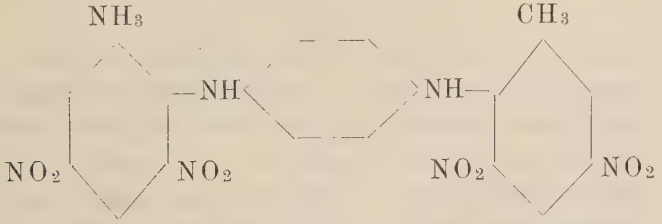
mit ausgesprochen basischem Charakter, welches mit Mineralsäuren gelbe, in Nadeln krystallisierende Salze bildet.

13. Pikrinsäure bildet mit dieser Base ein in braunen Blättchen krystallisierendes Pikrat:

$$C_{13}\ H_{12}\ N_4\ O_4\ .\ C_6\ H_3\ N_3\ O_7.$$

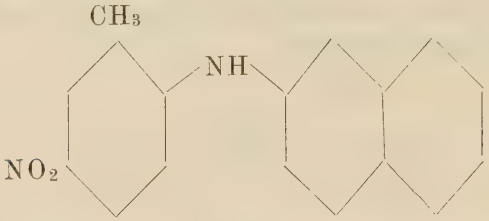
14. Durch Erhitzen des Dinitrotoluylamidophenylamins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monacetylderivat desselben: $C_{13}\ H_{11}\ N_4\ O_4\ .\ C_2\ H_3\ O.$

15. Aus der Kondensation von überschüssigem Dinitrochlortoluol mit p-Phenylendiamin in zweifach molekülarem Verhältnis resultiert ein aus Nitrobenzol in kleinen, braunroten Nadeln krystallisierendes Tetranitroditoluylparaphenylendiamin

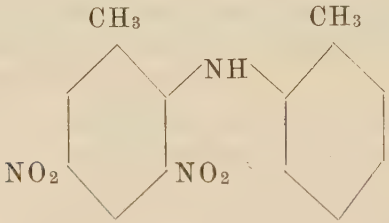


welches weder mit Säuren noch mit Alkalien Salze bildet.

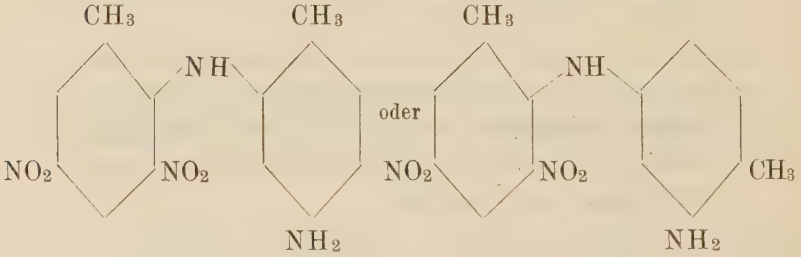
16. Lässt man β-Naphtylamin auf Dinitrochlortoluol in heisser alkoholischer Lösung einwirken, so bildet sich ein Dinitrotoluylnaphtylamin



17. In gleicher Weise entsteht mit Orthotoluidin ein Dintroditoluylamin



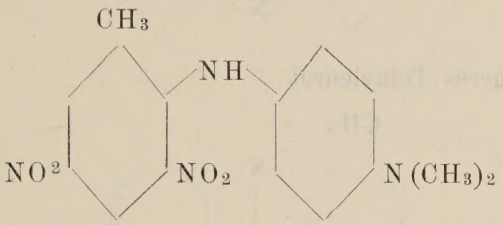
18. Welche von den beiden folgenden Konstitutionen



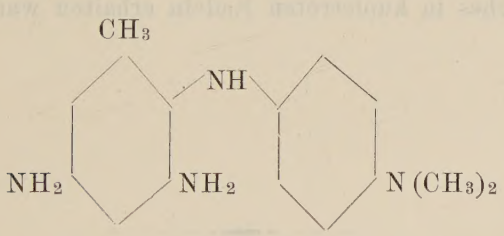
dem bei der Kondensation von Metatoluylendiamin und Dinitrochlortoluol sich ausscheidenden Dinitroamidoditoluylamin zukommt, konnte nicht ermittelt werden. Der auf die Formel: C_{14} H_{14} N_4 O_4 stimmende Körper krystallisiert in roten Blättchen und besitzt basische Eigenschaften, bildet mit Mineralsäuren Salze. Durch salpetrigsaures Natron lässt er sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren.

19. Mit Pikrinsäure liefert er in rotbraunen Nadeln krystallisierendes Pikrat: $C_{14}\ H_{14}\ N_4\ O_4\ .\ C_6\ H_3\ N_3\ O_7$.

20. Kondensiert man Dinitrochlortoluol mit Dimethylparaphenylendiamin, so ist das Ergebnis ein in braunschwarzen Nadeln krystallisierendes Dinitrotoluyldimethylamidophenylamin

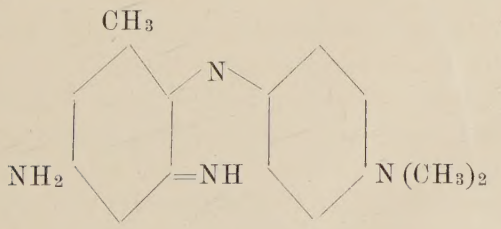


21. Durch die Reduktion dieses Körpers mittelst Zinnchlorür und Salzsäure gelangt man zu einem Leuktoluylenblau folgender Konstitution:



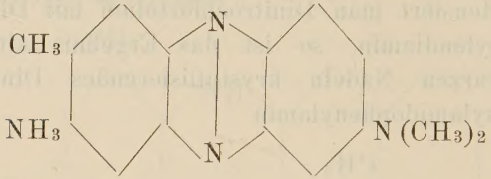
welches in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert.

22. Dasselbe, mit Weldonbraunstein in kalter, wässeriger Lösung oxydiert, liefert ein Indamin

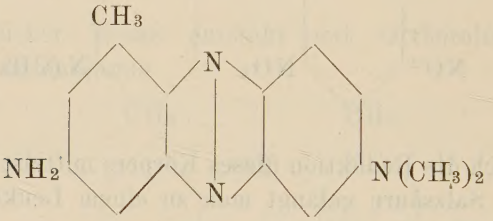


indem sich die Flüssigkeit dunkelblau färbt.

23. Erhitzt man jedoch, so geht die Oxydation weiter, und es resultiert ein dem Witt'schen Toluylenrot



isomeres Toluylenrot



welches in kupferroten Nadeln erhalten wurde.